

NOVAS APLICAÇÕES UTILIZANDO A TECNOLOGIA UV e EB

Antonio Carlos Slongo de Campos – Ipiranga Química S/A

Gilberto Plei da Silva Jr. – Henkel Ltda

Maristela de Cássia F. Ramos Oliveira – Renner Sayerlack S/A

Patrícia Campos – Cytec – Surface Specialties

Roberto Vagner Mascoli – Germetec UV & IR Technology Ltda

Membros da Associação Técnica Brasileira de Cura por Radiação (ATBCR)

atbcr@ipen.br

Tel./Fax: (11) 3034-0078

RESUMO

Historicamente, até o início dos anos 60 a tecnologia UV/EB era um estudo estritamente acadêmico. As primeiras aplicações tiveram início devido à necessidade da redução no consumo de energia, na área de revestimentos para madeira e seus derivados, com a utilização de resina de poliéster insaturado diluída em monômero de estireno, curada por luz UV. Contudo, a aplicação comercial desta tecnologia no país apresentou um crescimento de mercado muito lento até o início dos anos 90, quando então passaram a estar mais acessíveis, tanto matérias-primas como equipamentos, e informações necessárias para a utilização racional da mesma.

Desde o início de sua utilização, a tecnologia de cura por radiação tem apresentado relevante crescimento mundial. A cura de tintas, vernizes, adesivos e revestimentos consistem na maior aplicação comercial da radiação no Brasil.

Hoje em dia, este processo é utilizado em segmentos bem definidos como o revestimento de madeira e seus derivados, artes gráficas, componentes eletro-eletrônicos e adesivos. Este crescimento contínuo de mercado é consequência das diversas vantagens apresentadas pela cura por ultravioleta (UV) ou por feixe de elétrons (EB), quando estas técnicas são comparadas aos processos convencionais de cura pelo calor, por catálise ou por oxidação. As principais vantagens estão nas propriedades intrínsecas dos revestimentos obtidos através da cura por UV/EB, como alto brilho, elevada resistência mecânica e química, baixo consumo de energia, alta produtividade, redução ou eliminação da emissão de voláteis orgânicos e cura em temperaturas baixas.

Este trabalho tem como objetivo demonstrar as principais áreas de utilização desta tecnologia, traçar um panorama das aplicações potenciais ainda não consolidadas comercialmente, discutir os principais parâmetros que influenciam o crescimento desta tecnologia, novas matérias-primas e diferentes nichos de aplicação e mercado.

1. INTRODUÇÃO

A primeira aplicação comercial a utilizar a energia da luz como meio de conversão data dos anos 50, na Europa, em revestimentos para madeira, utilizando poliésteres insaturados.

O segundo grande passo na evolução da tecnologia ocorreu nos anos 60 com o surgimento das primeiras tintas litográficas em UV. Nos anos 70, a primeira crise do petróleo impulsionou as pesquisas por produtos 100% sólidos.

Mas foi nos anos 80 que o uso da tecnologia de cura por radiação realmente ganhou representatividade no mercado.

A importância de tintas de baixo sólidos com alto VOC estão perdendo importância devido aos altos níveis de contaminantes emitidos para o meio ambiente.

Com o crescimento da pressão para reduzir VOC das formulações, os revestimentos curados por UV e EB tem sido de grande importância para o mercado. Novas tecnologias estão surgindo, como novas matérias primas, formulações e equipamentos de cura e novos desafios estão em desenvolvimento a cada dia, em função das necessidades das novas aplicações em revestimentos, tintas de impressão, adesivos, eletrônicos, etc.

Dentre os benefícios da tecnologia UV/EB estão: rápida velocidade de cura, baixo VOC, 100% sólidos, excelentes propriedades físicas e químicas do filme curado.

2. CRESCIMENTO DA TECNOLOGIA UV/EB

O mercado mundial de tintas tem previsão de crescimento médio de 3% ao ano. Neste contexto, as tintas curáveis por UV/EB apresentam taxas mais elevadas, ao redor de 10-12% ao ano, com alguns segmentos de mercado podendo atingir crescimento anual entre 25% e 30%.

Do volume total de materiais curados por radiação, 90 a 95% são curados por luz UV enquanto que o restante é produzido utilizando tecnologia EB. A tecnologia de cura por feixe de elétrons apresenta várias vantagens como ser inodora e permitir a cura de sistemas pigmentados em altas camadas, bem como consumir menos energia que a cura térmica. Porém, o custo de investimento e manutenção é muito mais elevado, ficando seu uso limitado às aplicações nos casos em que as propriedades de cura devam sempre estar constante.

Durante os últimos anos, vários avanços na química de cura UV/EB e nos equipamentos permitiram a ampliação do campo de aplicações bem como o uso mais seguro da tecnologia. Citamos a seguir alguns entre os mais importantes:

- ✓ Fotoiniciadores que promovem cura mais rápida e em profundidade com baixo índice de amarelecimento ou muito reduzido, baixa toxicidade, baixa migração, baixo odor;
- ✓ Fontes de luz UV de melhor produtividade que possibilitam emissão espectral mais direcionada;
- ✓ Oligômeros e monômeros menos irritantes;
- ✓ Oligômeros e monômeros de baixa viscosidade;
- ✓ Desenvolvimento de tintas flexográficas para uso em impressoras flexo banda larga;

- ✓ Evolução da tecnologia de produção das lâmpadas UV de maior voltagem, incluindo maior confiabilidade, melhor controle de calor e maior durabilidade. Combinações de lâmpadas de diferentes espectros de comprimentos de ondas.
- ✓ Desenvolvimentos de equipamentos de cura tridimensionais.
- ✓ Desenvolvimento de novos radiômetros para monitoramento da dosagem e irradiância da Luz UV.
- ✓ Desenvolvimentos de retardantes de chama para aplicações em revestimentos UV para madeira.

3. PRINCIPAIS ÁREAS DE UTILIZAÇÃO DA CURA POR RADIAÇÃO NO BRASIL

3.1. REVESTIMENTOS PARA MADEIRA

No Brasil o grande volume de revestimentos para madeira está voltado para aplicação sobre MDF (Medium Density Fiberboard) e aglomerado. É muito comum a utilização de processos de pintura onde se utilizam várias camadas de revestimentos com lixamento intermediário ou gelificação para promover aderência, de forma que o aspecto final seja muito similar ao de uma lâmina de madeira convencional. Nestes processos de pintura as matérias primas utilizadas são principalmente os derivados de acrilatos e o processo mais utilizado é a aplicação à rolo. O mercado brasileiro de madeira não está mais aceitando produtos estirenados.

As linhas de pintura de uma indústria moveleira são muito similares à da indústria automotiva, onde o processo é contínuo e podemos citar como exemplo:

Lixamento do substrato -> aplicação de uma massa UV -> cura/lixa -> aplicação de 1 a 2 demãos de um primer UV (fundo UV pigmentado) -> veio de impressão -> acabamento UV

Outro exemplo de aplicação para madeira é os revestimentos UV para piso, em que novos produtos com características de alto tráfego tem sido utilizado. Neste caso, o substrato utilizado é a madeira convencional indicada para piso ou o HDF (High Density Fiberboard).

3.2. TINTAS DE IMPRESSÃO

No Brasil, a tecnologia UV vem sendo utilizada nos seguintes segmentos:

Serigrafia - com aplicações em impressão de embalagens plásticas, *compact disks* e *banners*.

Offset - a impressão Offset é o segundo maior mercado de tinta UV neste seguimento. Impressão Offset Rotativa e Impressão Offset Plana.

Flexografia - a aplicação em banda estreita (etiquetas) já tem um espaço importante. A aplicação em banda larga é ainda discretamente utilizada no Brasil, mas pode ter seu mercado ampliado, em médio prazo, pois vem sendo avaliada por muitos usuários.

Vernizes Sobre-Impressão (OPV): trata-se da aplicação mais importante depois da madeira. A maior utilização esta na aplicação do Verniz UV em capas de revistas, folhetos de propaganda e material publicitário em geral. Também são utilizados em sistemas combinados em impressoras onde o acabamento final de verniz UV pode ser aplicado on-line como em etiquetas adesivas para embalagens.

4. NOVAS APLICAÇÕES

4.1. SISTEMAS UV BASE ÁGUA

Sistemas convencionais de cura usam solventes orgânicos para reduzir a viscosidade, os quais podem ser absorvidos por substratos porosos sendo liberados posteriormente causando superfícies imperfeitas.

Devido à utilização de resinas com peso molecular elevados, os sistemas aquosos curáveis por radiação apresentam quantidade total de componentes extraíveis (voláteis) muito menor que os sistemas não aquosos, promovendo melhor fosqueamento, maior adesão em diferentes substratos, boas propriedades de flexibilidade e melhor definição de impressão no caso de algumas tintas gráficas.

Além disso, com tintas aquosas curáveis por UV obtém-se o máximo das propriedades dos oligômeros, já que não contém monômeros de diluição, que modificam o resultado esperado, por fazerem parte da estrutura polimérica pós-cura.

É possível desenvolver produtos em que após a evaporação da água, o revestimento possa ser manuseado e até lixado antes do “crosslinking” proporcionado pela cura UV.

As matérias-primas podem ser combinadas com as utilizadas em sistema base água convencional, como os aditivos, pigmentos, ceras e resinas, desde que os materiais sejam compatíveis.

Uma das grandes aplicações é em sistemas a pistola, onde é necessária baixa viscosidade.

Um fator limitador está na eliminação da água antes da cura UV, que deve ser feita através de cura térmica ou IR.

Outro ponto importante é que se deve tomar cuidado com a seleção dos componentes a serem utilizados nas formulações, para não ocorrer problemas de estabilidade de estocagem ou quebra da emulsão.

Os resíduos gerados provenientes da limpeza de equipamentos e máquinas devem ser coletados em local apropriado e depois incinerados.

4.2. TINTAS FLEXOGRÁFICAS BANDA LARGA

A aplicação de flexo UV em banda larga já existe na Europa, Estados Unidos e América do Sul, mas ainda é pouco significativa. Contudo, convertedores e fabricantes de equipamentos e de matérias-primas vêm trabalhando em conjunto para viabilizar esta aplicação. Tem-se utilizado o princípio da combinação entre UV e EB para se obter a cura completa dos sistemas, evitando assim os indesejáveis extraíveis que provocam odor residual aos revestimentos aplicados em embalagens alimentícias.

4.3. AUTOMOTIVO

A produtividade, o uso de substratos sensíveis ao calor, as crescentes restrições ao uso de solventes e a economia de espaço vêm atraindo cada vez mais adeptos à tecnologia de cura por radiação no mercado automobilístico.

Hoje já existem aplicações em refletores de faróis e lanternas automotivo, adesivo para autopartes, identificação gráfica de componentes eletrônicos, circuitos impressos, primer para metalização de faróis, vidros, tintas e vernizes para interior imitando couro.

Estudos mais recentes mostram a possibilidade de aplicação de verniz “top-coating” com melhor resistência à abrasão e ao risco, baseados em uretano-acrilado e sistema “dual-cure” que combina UV e Convencional (Térmica ou IR).

Nas aplicações em repintura automotiva, apresentam uma grande oportunidade, pois podem ser feitos de maneira rápida e pequenos reparos na pintura com cura UV.

Uma das limitações é a aplicação tridimensional onde o revestimento não é atingido diretamente pela luz UV (pontos cegos da aplicação).

4.4. EMBALAGENS DE ALIMENTOS

Há um grande potencial para o uso de revestimentos e adesivos curados por radiação em embalagens alimentícias.

Uma das áreas onde há uma significativa oportunidade é a aplicação em Offset Rotativa e Flexo para cartões. Também existe a possibilidade potencial para Overprint sobre substratos porosos e não porosos.

Adesivos laminados para embalagens é outra oportunidade de crescimento.

Para o sucesso do crescimento dos revestimentos e adesivos curados por radiação para aplicações em embalagens de alimentos são necessários produtos sem odor e com níveis muito baixos de substâncias extraíveis.

A cura UV convencional por Radical Livre tem limitações que proíbem seu uso na maior parte de aplicações de embalagens para alimentos.

Os residuais de monômeros não reagidos e fragmentos de fotoiniciadores podem liberar odores ou migrar para o alimento.

Existem dois mecanismos que podem contaminar o alimento: a volatilização e permeabilidade do substrato e outro mecanismo que ocorre pela difusão do filme curado da embalagem para o alimento quando o produto é estocado.

É muito comum o componente migratório da cura UV e EB não estarem de acordo com os aditivos aprovados para utilização em alimentos conforme o FDA (Foods and Drougs and Administration – USA) sendo que as substâncias que migram para o alimento não deve ser maior que 50ppb (partes por bilhão).

Acredita-se que a tecnologia EB tem um potencial de fornecer produtos de baixo nível de extraíveis e a cura UV Catiônica pode ser um caminho para solução de alguns fatores limitantes.

5. COMPARATIVO ENTRE A TECNOLOGIA UV: RADICAL LIVRE E CATIÔNICO

Depois do meio da década de 90, a tecnologia de cura catiônica ficou em desvantagem em relação à química de radical livre pelo seu alto custo, baixa velocidade de cura e limitado range de matérias primas. Todavia, sua excelente propriedade de resistência, adesão em substratos difíceis, e pequena característica de

migração fizeram com que a tecnologia resistisse no mercado. No final da década de 90 o aumento do uso de sistemas de impressão flexo em substratos plásticos aumentou o uso da tecnologia catiônica.

A cura catiônica é indicada para embalagens de alimentos, pois em seu mecanismo de reação, em teoria, ocorre uma reação de pós-cura onde todo o monômero será consumido, minimizando a migração e reduzindo os extravieis.

	Radical Livre	Catiônico
Inibição		
Umidade	Não	Sim
Oxigênio	Sim	Não
Alcalinidade	Não	Sim
Velocidade de Cura	Alta (N ₂) Média Baixa	Alta (Vinyl Ethers e Epoxy Silicones) Média (Cycloaliphatic Epoxy) Baixa (Glicidyl Ethers)
Custo	Médio	Médio - Alto
Viscosidade	Média-Alta	Baixa-Média
Pós Cura	Não	Sim
Shrinkage	Médio-Alto	Baixo
Toxicidade	Depende da formulação	Geralmente Baixa

6. BENEFÍCIOS E DESAFIOS A TECNOLOGIA DE CURA UV E EB

Benefícios	Desafios
Maior produtividade, economia de espaço, eliminação de componentes orgânicos voláteis, uso de energia limpa.	Ampliar o nível de informações sobre o uso correto da tecnologia e sobre o manuseio seguro dos componentes e dos equipamentos, criando consistentes multiplicadores de opinião.
Formulações com praticamente 100% de sólidos.	Prosseguir as pesquisas para a obtenção de oligômeros e monômeros com viscosidades cada vez menores, evitando o uso de solventes.
Possibilidade de uso sobre diferentes substratos.	Desenvolver formulações com maior aderência a substratos considerados “difíceis”, como as poliolefinas e metais.
Cura completa.	Integração entre fabricantes de matérias-primas, tintas de impressão, convertedores e equipamentos, para o desenvolvimento de processos para aplicação em embalagens flexíveis.
Toxicidade reduzida.	Prosseguir trabalhos de aprovação para uso em contato direto com alimentos.
Cura de camadas mais espessas (inclusive pigmentados), aumento de velocidade, redução de extraíveis.	Contínuo desenvolvimento no campo dos fotoiniciadores e das lâmpadas, redução no custo dos equipamentos de cura por EB.

7. PRESENTE E FUTURO DA TECNOLOGIA – DESAFIOS

Consolidado	Recente	Futuro
Revestimento de madeira	Adesivos de laminação	Chapas de impressão para imagem direta a laser
Impressão serigráfica	Fibra ótica	Tinta UV em pó
Impressão em off-set	Eletrônicos	UV base água
Sobreimpressão	UV Vácuo em Madeira	Componentes aeroespaciais
Fotopolímeros	Compósitos reforçados com fibra de vidro	Adesivos PSA (Pressure Sensitive)
Adesivos	Laminação de vidro	Impressão digital
Impressão flexográfica banda estreita	Máscaras de solda	Aplicações em DVD
Impressão Metalgráfica sobre revestimento	Aplicações automotivas	Impressão flexográfica banda larga
	Gel coats	OEM
	Baixa Viscosidade	Repintura Automotiva
	Fosqueamento	Nanopartículas

8. CONCLUSÃO

Por se tratar de uma tecnologia que envolve maior número de variáveis tanto na formulação quanto na aplicação, a cura por radiação exige maior reflexão e aprofundamento técnico quando comparada às tecnologias convencionais.

A simplicidade e rapidez da cura não traduzem a complexidade em se reunir os oligômeros, monômeros, fotoiniciadores e aditivos mais adequados às lâmpadas, à velocidade dimensionada para a linha, à cor do revestimento (no caso de pigmentados), à espessura e, principalmente, às propriedades de resistência química e mecânica esperada.

A grande evolução da tecnologia nos últimos cinco anos, com a introdução de novas matérias-primas e sistemas de cura, contribuiu para o aumento do desconhecimento dos usuários na exploração de todos os benefícios proporcionados pela cura por radiação.

O maior desafio daqueles que acreditam nestes benefícios começa pela preparação técnica dos formuladores e usuários, sem a qual continuaremos a assistir o aproveitamento parcial de seu potencial ou a propagação de informações incorretas, tipicamente produto de experiência prática sem fundamento conceitual.

Com as Legislações sobre meio ambiente e segurança cada vez mais rígidas, principalmente para os produtos de exportação, os formuladores brasileiros precisam estar preparados para investir em novas tecnologias que serão exigidas pelos usuários finais, implementando a qualidade e credibilidade da cura por radiação dos produtos brasileiros.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 9.1. Peeters S.- Water based Polymers for Radiation Curing. International Center for Coating Technology.
- 9.2. Scaeffler W.R. et al UV – Curable Products With Superior Outdoor Durability – Sartomer Company.
- 9.3. Koleske J.V. – Radiation Curing of Coating, Brigeport, NJ, 2000, 244p.

9.4. Melby G. et al. Novel Adhesives and Coatings for Food Packaging with Low Extractables in Radtech 2004, NC, USA Proceedings.

9.5. Herlihy S.L. et al Novel Sulphonic Salt Cationic Photoinitiators for Food Packaging Applications in Radtech 2003, Berlin, Proceeding.

9.6. ATBCR – Associação Técnica Brasileira de Cura por Radiação – RadTech Brazil – Por que a Cura UV e EB? Progressos e Desafios na Virada do Milênio, 1999.

SUMMARY

Historically, until the beginning of years 60 the technology UV/EB was a strictly academic study. The first applications had beginning due to the need to reduction in the energy consumption, in the coatings area for wood and derivatives, with polyester insaturated resin utilization diluted in styrene monomer, cured by UV light. However, the commercial application of this technology in the country introduced a growth of very slow market until the beginning of years 90, when then they proceeded being more accessible both raw materials and equipment and necessary information for the rational utilization of the same.

Right from the start of its utilization, the cure technology by radiation has been presenting important world growth. The inks cure, varnish, adhesive and coatings consist in the largest radiation commercial application in Brazil.

Nowadays, this process is used in very defined segments as the wood coating and derivatives, graphic arts printing inks, electronic components and adhesives. This continuous growth of market is consequence of the several advantages introduced by the cure for ultraviolet (UV) or electron beam (EB), when these techniques are compared to the conventional processes of cure by the heat, for catalysis or oxidation. The main advantages are in the properties of the coatings obtained through the cure for UV/EB, as high brightness and gloss, soft, elevated surfaces mechanical and chemical resistance, energy low consumption, high productivity, emission reduction or elimination of organic volatile and cure in low temperatures.

This paper has as goal demonstrate the utilization main areas of this technology, trace an applications potentials panorama not yet consolidated commercially, argue the main parameters that influence the growth of this technology, application and market new raw materials and different niches.